

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-236969

(43)Date of publication of application : 31.08.2001

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/86

H01M 8/12

H01M 8/24

(21)Application number : 2000-046429

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 23.02.2000

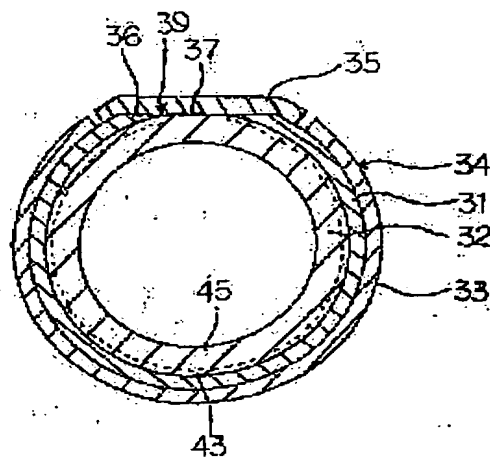
(72)Inventor : TAJIMA KENICHI
NISHIZONO KAZUHIRO
NISHIHARA MASAHIRO

(54) CELL FOR SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL AND METHOD OF PRODUCING THE SAME AS WELL AS FUEL BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cell of a solid electrolyte fuel cell having a good generating performance and possible durability improved and a method of producing the same as well as a fuel cell.

SOLUTION: A cell of a solid electrolyte fuel cell 59 has a solid electrolyte 31 containing zirconia as a main component and a fuel electrode 33 laminated in sequence on the surface of an air electrode 32 containing Mn. The cell has a low porosity layer 43 whose porosity is smaller than that of the other area 45 of the air electrode 32 on the solid electrolyte 31 side of the air electrode 32.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

EXPRESS MAIL LABEL

NO.: EV 480 463 178 US

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-236969
(P2001-236969A)

(43) 公開日 平成13年8月31日 (2001.8.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 1 M	8/02	H 0 1 M	8/02
	4/86		4/86
	8/12		8/12
	8/24		8/24
			E

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-46429(P2000-46429)

(22) 出願日 平成12年2月23日 (2000.2.23)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72) 発明者 田島 健一

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 西園 和博

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 西原 雅人

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

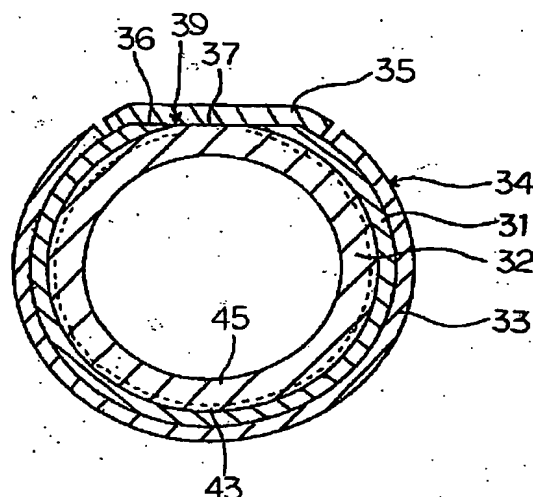
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池セル及びその製法並びに燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 発電性能に優れるとともに、耐久性を向上できる固体電解質型燃料電池セル及びその製法並びに燃料電池を提供する。

【解決手段】 Mnを含有する空気極32の表面に、ジルコニアを主成分とする固体電解質31、燃料極33を順次積層してなる固体電解質型燃料電池セル59であって、空気極32の固体電解質31側に、空気極32の他の領域45よりも気孔率が小さい低気孔率層43を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】Mnを含有する空気極の表面に、ジルコニアを主成分とする固体電解質、燃料極を順次積層してなる固体電解質型燃料電池セルであって、前記空気極の前記固体電解質側に、前記空気極の他の領域よりも気孔率が小さい低気孔率層を有することを特徴とする固体電解質型燃料電池セル。

【請求項2】空気極の固体電解質側に形成された低気孔率層と、前記空気極の他の領域との気孔率差が0.5%以上であることを特徴とする請求項1記載の固体電解質型燃料電池セル。

【請求項3】燃料極中のMn量が0.1重量%以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の固体電解質型燃料電池セル。

【請求項4】空気極が、少なくともLa及びMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主成分とすることを特徴とする請求項1乃至3のうちのいずれかに記載の固体電解質型燃料電池セル。

【請求項5】Mnを含有する空気極成形体の表面に、ジルコニアを主成分とする固体電解質成形体を具備する積層成形体を、周波数1〜30GHzのマイクロ波を照射することにより焼結させることを特徴とする固体電解質型燃料電池セルの製法。

【請求項6】反応容器内に、請求項1乃至4のうちのいずれかに記載の固体電解質型燃料電池セルを複数収容してなることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、空気極の表面に固体電解質、燃料極を具備する固体電解質型燃料電池セル及びその製法並びに燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来技術】従来より、固体電解質型燃料電池はその作動温度が900〜1100℃と高温であるため発電効率がよく、第3世代の発電システムとして期待されている。

【0003】一般に固体電解質型燃料電池セルには、円筒型と平板型が知られている。平板型燃料電池セルは、発電の単位体積当たり出力密度は高いという特徴を有するが、実用化に関してはガスシール不完全性やセル内の温度分布の不均一性などの問題がある。それに対して、円筒型燃料電池セルでは、出力密度は低いものの、セルの機械的強度が高く、またセル内の温度の均一性が保てるという特徴がある。両形状の固体電解質型燃料電池セルとも、それぞれの特徴を生かして積極的に研究開発が進められている。

【0004】円筒型燃料電池の単セルは、例えば、図6に示したように開気孔率30〜40%程度のLaMnO₃系材料からなる多孔性の空気極支持管2を形成し、その表面にY₂O₃安定化ZrO₂からなる固体電解質3を

被覆し、さらにこの表面に多孔性のNi-ZrO₂の燃料極4を設けて構成されている。

【0005】燃料電池のモジュールにおいては、各単セルはLaCrO₃系の集電体（インターコネクタ）5を介して接続される。発電は、空気極支持管2内部に空気（酸素）6を、外部に燃料（水素）7を流し、900〜1100℃の温度で行われる。また空気極としての機能を合わせ持つ空気極支持管2材料としては、例えば、LaをCaで20原子%又はSrで10〜15原子%置換した固溶体材料が用いられている。

【0006】近年ではセルの製造工程を簡略化し且つ製造コストを低減するために、各構成材料のうち少なくとも2つを同時焼成する、いわゆる共焼結法が提案されている。この共焼結法は、例えば、円筒状の空気極成形体に固体電解質成形体及び集電体成形体をロール状に巻き付けて同時焼成を行い、その後固体電解質表面に燃料極を形成する方法である。またプロセス簡略化のために、固体電解質成形体の表面にさらに燃料極成形体を積層して、空気極、固体電解質、燃料極、集電体を同時焼成する共焼結法も提案されている。

【0007】この共焼結法は非常に簡単なプロセスで製造工程数も少なく、セルの製造時の歩留まり向上、コスト低減に有利である。このような共焼結法による燃料電池セルでは、Y₂O₃安定化または部分安定化ZrO₂からなる固体電解質を用い、この固体電解質に熱膨張係数を合致させる等のため、空気極材料として、LaMnO₃からなるペロブスカイト型複合酸化物のLaの一部をYおよびCaで置換したものが用いられている（特開平10-162847号公報等参照）。また、集電体材料として、LaCrO₃系材料が用いられている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した共焼結法を用いて円筒型燃料電池セルを作製すると、共焼結の際に、空気極の構成成分であるMn元素が、固体電解質型燃料電池セルの周囲の雰囲気中に蒸発し、この蒸発したMnが燃料極内部に拡散し、その結果、燃料極中のMn量が増加し、燃料極サイトの分極値およびセル構成成分の実抵抗値が高くなり、その結果初期における出力密度が低いという問題があった。

【0009】特に、従来から、LaCrO₃系材料は難焼結性であることが知られているが、上述した共焼結法を用いて燃料電池セルを作製する際に、LaCrO₃系材料からなる集電体を焼結させるために焼成温度を高くしたり、あるいは長時間焼成すると、空気極中のMnが雰囲気中に拡散し、このMnが燃料極表面から内部へ拡散し易くなり、燃料極サイトの分極値が増大し、初期における出力密度が低いという問題があった。

【0010】従って、燃料極内部へのMnの拡散を抑制するためには、焼成温度を低下させ、短時間で焼成する必要があるが、このような低温短時間の焼成では、集電

体を充分緻密化できず、あるいは固体電解質と空気極界面の密着強度が弱く、固体電解質型燃料電池セルが作動する900℃～1100℃の使用環境では耐久性に劣り、経時的に出力性能が低下し、さらには1000℃から室温まで冷却させると、固体電解質と空気極界面にクラックが発生し、その後に再度発電させた場合には出力性能が著しく低下するという問題があった。

【0011】従って、コスト低減に優れる共焼結法で作製された燃料電池セルにおいて、発電性能に優れ、同時に耐久性を満足することは非常に困難であり、そのことが固体電解質燃料電池を実用化する上で大きな障害になっていた。

【0012】本発明は、出力性能に優れるとともに、耐久性を向上できる固体電解質型燃料電池セル及びその製法並びに燃料電池を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の固体電解質型燃料電池セルは、Mnを含有する空気極の表面に、ジルコニアを主成分とする固体電解質、燃料極を順次積層してなる固体電解質型燃料電池セルであって、前記空気極の前記固体電解質側に、前記空気極の他の領域よりも気孔率が小さい低気孔率層を有するものである。

【0014】このように空気極の固体電解質側に低気孔率層を形成するには、Mnを含有する空気極成形体（空気極仮焼体も含む意味である）の表面に、ジルコニアを主成分とする固体電解質成形体（固体電解質仮焼体も含む意味である）を形成してなる積層成形体を、周波数1～30GHzのマイクロ波を照射して焼結させることにより得られる。固体電解質成形体の表面に燃料極成形体を形成した積層成形体をマイクロ波焼成しても良い。

【0015】本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、空気極の固体電解質側に低気孔率層を有するため、理由は明確ではないが、密着性を向上でき、高い出力性能を維持しつつ耐久性を向上できる。即ち、積層成形体自体を直接加熱させるマイクロ波加熱法を用い、さらに空気極に固体電解質よりマイクロ波吸収特性の小さい材料を使用することで低温短時間で共焼結でき、同時に空気極から燃料極中へのMnの拡散が抑制され、かつ耐久性に優れる、つまり、繰り返し使用しても発電効率に優れる固体電解質型燃料電池セルを得ることができる。

【0016】具体的に説明すると、高い出力性能を維持しつつ耐久性を向上させるためには、まず空気極の固体電解質に接する部分（低気孔率層）が、その他の部分と比べて気孔率が低いことが必要である。

【0017】ここでの耐久性とは、高温での長時間の出力、例えば1000℃で1000時間の発電中に出力性能が劣化しないこと、また発電後室温まで冷却させた後に、再度発電させても再び高い出力性能が発揮できることを指す。この耐久性が劣化する際にはそのほとんどが空気極と固体電解質との界面のクラックによるものであ

った。そのため、耐久性を向上させるためには空気極と固体電解質との密着性を高める必要があったが、上記したように、本発明では、空気極の固体電解質側に低気孔率層を形成することにより、空気極と固体電解質との界面におけるクラックの生成を抑制でき、高い密着性を得ることができ、耐久性を向上できる。

【0018】低気孔率層を有することで耐久性が著しく向上するメカニズムは明確にはわかっていないが、一般にZrO₂等の固体電解質の熱膨張係数はLaMnO₃系の空気極のそれよりも小さいために、セル自体には空気極周方向（円筒セルの場合）あるいは水平方向（平面セルの場合）に大きな応力が作用しており、この応力によって長時間の使用で、あるいは繰り返しの熱履歴によって空気極と固体電解質の界面にクラックを発生させるものと考えられるが、本発明においては、空気極の気孔率変化によって熱膨張係数の差に起因する応力を緩和し、同時に密着性が高いために界面のクラック生成を抑制しているものと思われる。

【0019】また、低温短時間で焼結できるため、Mnを含有する空気極成形体の表面に、固体電解質成形体、燃料極成形体を順次積層した積層成形体を共焼結しても、空気極中のMnが蒸発し、燃料極中に拡散する量を低減でき、燃料極中の分極値を小さくすることができ、初期における出力密度を向上できる。

【0020】本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、空気極の固体電解質側に形成された低気孔率層と、他の領域との気孔率差が0.5%以上であることが望ましい。これにより、出力性能をさらに向上できるとともに、空気極と固体電解質との密着性を向上してさらに耐久性を向上できる。

【0021】また、燃料極中のMn量が0.1重量%以下であることが望ましい。これにより、燃料極サイトの分極値を低減し、初期における出力密度を向上できる。

【0022】さらに、本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、1～30GHzの室温における空気極の誘電損率が、固体電解質の誘電損率よりも小さく、空気極が、少なくともLa及びMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主成分とすることが望ましい。

【0023】さらに、本発明の燃料電池は、反応容器内に、上記した固体電解質型燃料電池セルを複数収容してなるものである。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明における代表的な固体電解質型燃料電池セルの形状は、図1に示すように円筒状の固体電解質31の内面に空気極32、外面に燃料極33を形成してセル本体34を形成し、空気極32には集電体35（インターコネクタ）が電気的に接続されている。

【0025】即ち、固体電解質31の一部に切欠部36が形成され、固体電解質31の内面に形成されている空

気極32の一部が露出しており、この露出面37及び切欠部36近傍の固体電解質31の表面が集電体35により被覆され、集電体35が、固体電解質31の両端部表面及び固体電解質31の切欠部36から露出した空気極32の表面に接合されている。

【0026】空気極32と電氣的に接続する集電体35は、セル本体34の外面に形成され、ほぼ段差のない連続同一面39を覆うように形成されており、燃料極33とは電氣的に接続されていない。この集電体35は、セル同士間を接続する際に他のセルの燃料極にNiフェルト等を介して電氣的に接続され、これにより燃料電池モジュールが構成される。連続同一面39は、固体電解質の両端部と空気極の一部とが連続したほぼ同一面となるまで、固体電解質の両端部間を研磨することにより形成される。

【0027】固体電解質31は、例えば3～15モル%の Y_2O_3 を含有した部分安定化あるいは安定化 ZrO_2 が用いられる。このような組成であれば1～30GHzにおける誘電損率が充分大きく、マイクロ波を効率よく吸収できる。

【0028】また、空気極32としては、La及びMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物 $LaMnO_3$ を主成分とすることにより、固体電解質に比べて充分小さい誘電損率になり、マイクロ波を選択的に固体電解質に吸収させることが可能になる。このとき固体電解質との熱膨張差を小さくするために、例えば、 $LaMnO_3$ のLaをCa又はSrで10～30原子%、Yで5～20原子%置換しても良い。集電体35としては、例えば、主としてCrをMgで10～30原子%置換した $LaCrO_3$ 系磁器が用いられる。

【0029】燃料極33としては、例えば、50～80重量%Niを含む ZrO_2 (Y_2O_3 含有)サーメットが用いられる。これら集電体、燃料極いずれも固体電解質に比べて誘電損率が充分小さいものを使用する必要がある。

【0030】本発明における誘電損率の大小については、公知にしられる空洞共振器法、円柱誘電体共振器法などによって測定し得られる。あるいは、マイクロ波加熱炉中で一定出力のマイクロ波を同一体積の試料に照射し、平衡に達するときの温度によって簡易的に推測することができる。そのときの温度上昇が大きい材料を近似的に誘電損率が大きいとみなすことができる。

【0031】そして、本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、空気極32の固体電解質31側に低気孔率層43が形成されている。この低気孔率層43は、空気極32の他の領域45、即ち、空気極32の内面側の部分よりも気孔率が小さい。

【0032】また、この多孔質の空気極32の気孔率は20～50%程度であり、燃料電池の性能を高める上では30～40%が望ましい。低気孔率層43と、他の領

域45との気孔率差は、耐久性を高める上では0.1%以上が必要である。特に、密着性を向上し、耐久性を向上するという点から、0.5%以上、さらには0.5～2.0%であることが望ましい。

【0033】低気孔率層43の厚みは20 μm 以上形成することが望ましく、空気極32の厚みの1～20%であることが望ましい。また、低気孔率層43における気孔率は、空気極32の他の領域45側に向けて次第に大きくなるが、固体電解質と空気極との熱膨張差を小さくするという点から望ましい。さらに、空気極における気孔は、殆どが開気孔とされている。

【0034】1～30GHzの室温における空気極の誘電損率は、固体電解質の誘電損率よりも小さく、空気極は、少なくともLa及びMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主成分とすることが望ましい。空気極としては、少なくともLa及びMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主成分とするものであればよく、上記した例に限定されるものではない。

【0035】また、本発明では、燃料極中のMn量が0.1重量%以下、特に0.05重量%以下であることが、燃料極中の分極値を低下させるという点で望ましい。

【0036】本発明の固体電解質型燃料電池セルは、ペロブスカイト型複合酸化物を主成分とする空気極成形体の表面に、ジルコニアを主成分とする固体電解質成形体を具備する積層成形体を、周波数1～30GHzのマイクロ波を照射することにより焼結することにより形成される。

【0037】具体的には、まず、円筒状の空気極成形体を形成する。この円筒状の空気極成形体は、例えば所定の調合組成に従い La_2O_3 、 Y_2O_3 、 $CaCO_3$ 、 MnO_2 の素原料を秤量、混合する。この際、空気極成形体を構成するペロブスカイト型複合酸化物のA/B比は、0.95～0.99であることが望ましい。

【0038】その後、例えば、1500℃程度の温度で2～10時間仮焼し、その後4～8 μm の粒度に粉碎調製する。調製した粉体に、バインダーを混合、混練し押出成形法により円筒状の空気極成形体を作製し、さらに脱バインダー処理し、1200～1250℃で仮焼を行うことで円筒状の空気極仮焼体を作製する。

【0039】シート状の第1固体電解質成形体として、3～15モル%の Y_2O_3 を含有した ZrO_2 粉末にトルエン、バインダー、市販の分散剤を加えてスラリー化したものをドクターブレード等の方法により、例えば、100～120 μm の厚さに成形したものをを用い、上記円筒状の空気極仮焼体の表面に固体電解質成形体を貼り付けて仮焼し、空気極仮焼体の表面に第1固体電解質仮焼体を形成する。

【0040】次に、シート状の燃料極成形体を作製する。まず、例えば、所定比率に調製したNi/YSZ混

10

20

30

40

50

合粉体にトルエン、バインダーを加えてスラリー化したものを準備する。前記第1固体電解質成形体の作製と同様、成形、乾燥し、例えば、 $15\mu\text{m}$ の厚さのシート状の第2固体電解質成形体を形成する。

【0041】この第2固体電解質成形体上に燃料極層成形体を印刷、乾燥した後、第1固体電解質仮焼体上に、燃料極層成形体が形成された第2固体電解質成形体を、第1固体電解質仮焼体に第2固体電解質成形体が当接するように巻き付け、積層する。

【0042】燃料極層成形体を構成するNi/YSZ混合粉体は、Ni粉末の平均粒径が $0.2\sim0.4\mu\text{m}$ 、YSZ粉末の平均粒径が $0.4\sim0.8\mu\text{m}$ の原料粉体を用い、所定比率に調合した後分散性を高めるためにZrO₂ボールを用いて湿式粉碎混合してスラリー化した。

【0043】次に、固体電解質成形体の調製同様、CrをMgで10~30原子%置換したLaCrO₃からなり、 $100\sim120\mu\text{m}$ の厚さに成形した集電体成形体を所定箇所に貼り付ける。

【0044】この後、円筒状空気極仮焼体の表面に、第1固体電解質仮焼体、第2固体電解質成形体、燃料極成形体および集電体成形体を積層した積層成形体にマイクロ波を照射し加熱焼結させる。マイクロ波源としては、マグネトロン、クライストロン、ジャイロトロンといった数kW程度の出力が得られる発振管を用いる。

【0045】このときに使用するマイクロ波の周波数は1~30GHzであれば良いが、装置コスト等から2.45GHzあるいは28GHzのマグネトロンあるいはジャイロトロンを発振管とする加熱炉を用いることが好ましい。周波数としては1~30GHzが好ましく、これ以上では、出力の制御が困難で、1GHzより低いと試料自体が加熱されにくくなるためである。マイクロ波加熱の機構は、セラミックス等の誘電体中の双極子がマイクロ波によって振動、回転し、そのときの摩擦熱が熱エネルギーに変換されるものであるが、その熱エネルギーは、マイクロ波周波数、電界強度が一定の場合、試料の誘電損率（誘電率と誘電損失の積）に依存する。

【0046】積層成形体はマイクロ波加熱炉アプリケーション内に設置されるが、このとき表面からの熱の逃げを抑える観点から、アルミナまたはマグネシアのるつぽを使用するのが好ましい。

【0047】さらに、るつぽは低熱伝導率のアルミナファイバーの成形体を断熱材として使用する。試料は熱電対にて測定され、焼成条件としては、 $1300\sim1600^\circ\text{C}$ 、保持時間は10分~60分で焼結する。このとき、マイクロ波を照射し続けると燃料極中のMn量が増加しやすくなるために、マイクロ波加熱の条件としては、組成によっても異なるが $1300\sim1600^\circ\text{C}$ で特に保持時間を2時間以下にすることが望ましく、特に $1300\sim1500^\circ\text{C}$ で10~60分が好ましい。このよ

うな条件で加熱された空気極は固体電解質近傍から低気孔率層が形成され、その気孔率は傾斜的になり、その結果高い耐久性が得られる。

【0048】従って、固体電解質に誘電損率の大きいジルコニアを主成分とする材料を使用し、空気極に固体電解質よりも誘電損率の小さい、すなわちマイクロ波による加熱が小さい材料、具体的には少なくともLa、Mnを含むペロブスカイト型複合酸化物を主成分とする材料を使用することによって、固体電解質が優先的に加熱され、その結果、空気極の固体電解質に接する部分が接していない部分よりも温度が高くなるために高密度化し、密着性を高めることができる。

【0049】尚、上記例では、円筒状空気極仮焼体の表面に、第1固体電解質仮焼体、第2固体電解質成形体、燃料極成形体および集電体成形体を積層した積層成形体をマイクロ波焼成した例について説明したが、本発明では、空気極成形体の表面に固体電解質成形体、燃料極成形体および集電体成形体を積層した積層成形体をマイクロ波焼成してもよい。

【0050】また、本発明では、少なくとも空気極成形体の表面に固体電解質成形体を積層した積層成形体をマイクロ波焼成すればよく、燃料極成形体および集電体成形体は必ずしも同時に焼成する必要はないが、コスト的、工程減少という点から、空気極、固体電解質、燃料極、集電体を4層同時に焼成することが望ましい。

【0051】また、上記例では、円筒型について説明したが、本発明では平板型であってもよい。

【0052】本発明の燃料電池は、例えば、図2に示すように、反応容器51内に、酸素含有ガス室仕切板53、燃焼室仕切板55、燃料ガス室仕切板57を用いて酸素含有ガス室A、燃焼室B、反応室C、燃料ガス室Dが形成されている。

【0053】反応容器51内には、上記した複数の有底筒状の固体電解質型燃料電池セル59が収容されており、これらの固体電解質型燃料電池セル59は、燃焼室仕切板55に形成されたセル挿入孔60に挿入固定されており、その開口部61は燃焼室仕切板55から燃焼室B内に突出しており、その内部には酸素含有ガス室仕切板53に固定された酸素含有ガス導入管63の一端が挿入されている。

【0054】燃焼室仕切板55には、余剰の未反応燃料ガスを反応室Cから燃焼室Bに排出するために、複数の排気孔64が形成されており、燃料ガス室仕切板57には、燃料ガス室Dから反応室C内に供給するための供給孔が形成されている。

【0055】また、反応容器51には、例えば水素からなる燃料ガスを導入する燃料ガス導入口65、例えば、空気を導入する酸素含有ガス導入口67、燃焼室B内で燃焼したガスを排出するための排気口69が形成されている。

【0056】このような固体電解質型燃料電池は、酸素含有ガス室Aからの酸素含有ガス、例えば空気を、酸素含有ガス導管63を介して固体電解質型燃料電池セル59内にそれぞれ供給し、かつ、燃料ガス室Dからの燃料ガスを複数の固体電解質型燃料電池セル59間に供給し、反応室Cにて反応させ発電し、余剰の空気と未反応燃料ガスを燃焼室Bにて燃焼させ、燃焼したガスが排気口69から外部に排出される。

【0057】尚、本発明の燃料電池は、上記した図2の燃料電池に限定されるものではなく、反応容器内に、上記した燃料電池セルを複数収容していれば良い。

【0058】

【実施例】円筒状の空気極仮焼体として押出成形により成形し仮焼した $(La_{0.9}, Y_{0.1}, Ca_{0.9})_{0.9} MnO_3$ を作製した。固体電解質として Y_2O_3 を8モル%の割合で含有する安定化ジルコニアを用いてドクターブレード法により、厚さ100 μm のシート状の第1固体電解質成形体を、さらに厚さ15 μm のシート状の第2固体電解質成形体をそれぞれ作製した。

【0059】次に、燃料極成形体の作製について説明する。平均粒径が0.4 μm のNi粉末に対し、平均粒径が0.6 μm の Y_2O_3 を8モル%の割合で含有する ZrO_2 粉末を準備し、Ni/YSZ比率(重量分率)が65/35になるように調合し、粉砕混合処理を行い、スラリー化した。その後、調製したスラリーを第2固体電解質成形体上に、30 μm になるように全面に印刷した。

【0060】次に、市販の純度99.9%以上の La_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MgO を出発原料として、これを $La(Mg_{0.3}Cr_{0.7})_{0.9}O_3$ の組成になるように秤量混合した後1500℃で3時間仮焼粉碎し、この固溶体粉末を用いてスラリーを調製し、ドクターブレード法により厚さ100 μm の集電体成形体を作製した。

【0061】まず、前記空気極仮焼体に前記第1固体電解質成形体を、その両端部が開口するようにロール状に巻き付け1150℃で5時間の条件で仮焼した。仮焼後、第1固体電解質仮焼体の両端部間を空気極仮焼体が露出するように平坦に研磨し、連続した同一面を形成するように加工した。

【0062】次に、第1固体電解質仮焼体表面に、燃料極成形体が形成された第2固体電解質成形体を、第1固体電解質仮焼体と第2固体電解質成形体が当接するように積層し、乾燥した後、上記連続同一面に集電体成形体を貼り付け積層成形体を作製した。

【0063】得られた積層成形体をアルミナチューブるつばの中に入れ、マイクロ波焼成炉(A、B、C)および抵抗加熱炉(R)中に設置し、大気雰囲気にて、表1に示す条件にて焼成した。なおマイクロ波加熱の測温は、白金でシースされたW-Re熱電対を試料に直接接触させて行い、またマイクロ波源として周波数2.45GH

z、出力5kWのマグネトロン(A)、6GHz、10kWのクライストロン(B)、28GHz、10kWのジャイロトロン(C)を用い、それぞれ異なる導波管を使用した。

【0064】加熱に際してあらかじめ第1固体電解質成形体を200枚積層した試料と空気極成形体それぞれのみで周波数28GHzで1.0kWの一定出力で加熱して1000℃まで加熱し、そのときの温度上昇カーブを図3に示す。この図3から固体電解質のジルコニアの誘電損失率が $LaMnO_3$ の空気極に比べて大きいことがわかる。

【0065】得られたセルの空気極の厚みは2mmであり、固体電解質の厚み100 μm であった。この焼結体の一部を切断し、その断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を画像解析装置を用いて気孔率を算出した。測定は、空気極の固体電解質側の面から0.1mmまでの部分と、空気極の内面側から0.1~0.2mmまでの部分について幅0.1mmに渡って算出した。その結果を表1に示した。図4(a)に、表1の試料No.3の空気極の固体電解質側の面から0.1mmの範囲近傍のSEM写真を、図4(b)に、空気極の内面側から0.1~0.2mmの範囲近傍のSEM写真を示した。

【0066】また、上記共焼結体を用いて、燃料極中のMn拡散量を評価した。評価は燃料極断面において、X線マイクロアナライザ(EPM)を用いて、全構成成分の定量を行い、これからMn成分の燃料極全成分に対する含有濃度を算出し、その結果を表1に記載した。

【0067】さらに、本発明の試料のSEM写真より、空気極の固体電解質側の面から0.1mmピッチで気孔率を測定したところ、低気孔率層の厚みは20 μm 以上であり、低気孔率層の気孔率は、空気極内面へ向けて次第に大きくなっていった。表1の試料No.12における気孔率を図5に記載した。この図5より、低気孔率層の厚みは0.4mmであり、空気極の厚みの20%であることがわかる。

【0068】次に、発電用の円筒型セルを作製するため、前記共焼結体片端部に封止部材の接合を行った。封止部材の接合は、以下のような手順で行った。 Y_2O_3 を8モル%の割合で含有する平均粒子径が1 μm の ZrO_2 粉末に水を溶媒として加えてスラリーを調製し、このスラリーに前記共焼結体の片端部を浸漬し、厚さ100 μm になるように片端部外周面に塗布し乾燥した。封止部材としてのキャップ形状を有する成形体は、前記スラリー組成と同組成の粉末を用いて静水圧成形(ラバープレス)を行い切削加工した。その後、前記スラリーを被覆した前記共焼結体片端部を封止部材用成形体に挿入し、大気中1300℃の温度で1時間焼成を行った。

【0069】発電は、1000℃でセルの内側に空気を、外側に水素を流し、出力値が安定した際の初期値と1000時間保持後の値でそれぞれの性能を測定評価し

た。さらに1000時間保持後に出力値が安定した試料はその後室温まで冷却した後、再度発電させて出力密度を測定した。これらの測定結果を表1に示す。 *

*【0070】
【表1】

試料 No.	加熱 炉	温度 ℃	保持 時間 min	気孔率 %		燃料極 Mn量 wt%	燃料極 分極値 (mV)	出力密度 (W/cm ²)		
				固体電 解質側	空気極 内面側			初期値	1000hr 経過後	再出力 値
* 1	R	1450	600	38.8	38.6	0.25	175	0.355	0.332	0.288
* 2	R	1550	360	41.7	41.7	0.49	190	0.155	出力不可	
3	A	1500	30	37.5	38.5	0.09	155	0.389	0.404	0.391
4	A	1450	30	37.3	38.7	0.07	145	0.386	0.401	0.389
5	A	1500	15	37.7	39.9	0.08	155	0.358	0.364	0.357
6	B	1500	15	37.8	39.7	0.08	155	0.354	0.362	0.358
7	B	1500	30	37.7	39.2	0.09	155	0.377	0.382	0.379
8	B	1550	10	37.5	39.8	0.09	160	0.339	0.342	0.338
9	C	1300	90	39.3	39.9	0.10	160	0.338	0.358	0.341
10	C	1350	60	38.7	39.6	0.08	160	0.355	0.372	0.366
11	C	1400	30	38.3	39.5	0.05	145	0.385	0.392	0.381
12	C	1450	30	37.1	38.7	0.04	140	0.402	0.425	0.401
13	C	1500	15	37.8	39.6	0.08	145	0.399	0.408	0.397

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

加熱炉 R : 抵抗加熱炉

加熱炉 A : 2.45GHz マグネトロン加熱炉

加熱炉 B : 6 GHz クライストロン加熱炉

加熱炉 C : 28GHz ジャイロトロン加熱炉

【0071】この表1から、抵抗加熱炉を用いた従来の焼成方法では、試料No. 1のように1450℃で600分焼成した場合には、集電体の緻密化が不足し、また空気極の緻密化が促進し、再出力値が低下した。

【0072】また、試料No. 2のように1550℃で360分間焼成した場合には、空気極中のMnが燃料極中に0.49重量%と多く拡散し、燃料極の分極値が高くなり、初期性能が低く、経時的にも劣化することが判る。

【0073】一方、マイクロ波焼成した本発明の試料では、空気極の固体電解質側に、空気極の他の領域よりも気孔率が小さい低気孔率層が形成されており、燃料極中のMn量が0.1重量%以下と非常に少ないため、燃料極の分極値も低く、その結果、初期値において高い出力密度が得られるとともに、1000時間経過後においても、また再発電時にも高い出力密度が得られた。

【0074】

【発明の効果】本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、マイクロ波加熱法を用い、さらに空気極に固体電解質よりマイクロ波吸収特性の小さい材料を使用することで低温短時間で共焼結でき、空気極の固体電解質側に、空気極の他の領域よりも気孔率が小さい低気孔率層が形成されるとともに、燃料極中に拡散するMn量を低減で

き、燃料極の分極値を低くでき、初期性能を向上できるとともに、繰り返し使用しても発電効率に優れる固体電解質型燃料電池セルを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の円筒型の固体電解質型燃料電池セルを示す断面図である。

【図2】本発明の燃料電池を示す概念図である。

【図3】固体電解質と空気極にマイクロ波を一定照射したときの温度上昇を示すグラフである。

【図4】試料No. 3のSEM写真を示す。

【図5】試料No. 12の空気極の固体電解質側の面から距離に対する気孔率を示す図である。

【図6】従来の円筒型の固体電解質型燃料電池セルを示す斜視図である。

【符号の説明】

31・・・固体電解質

32・・・空気極

33・・・燃料極

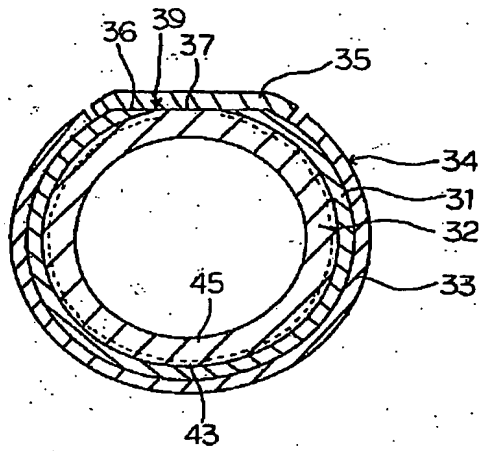
43・・・低気孔率層

45・・・空気極の他の領域

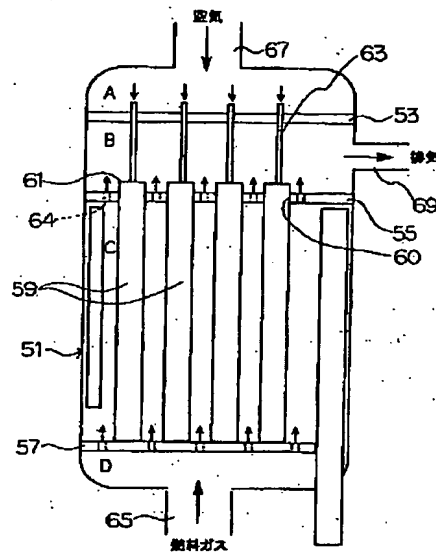
51・・・反応容器

59・・・固体電解質型燃料電池セル

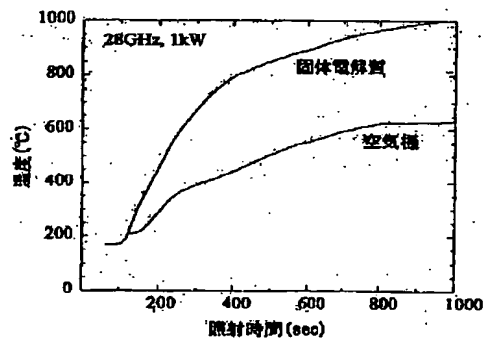
【図1】



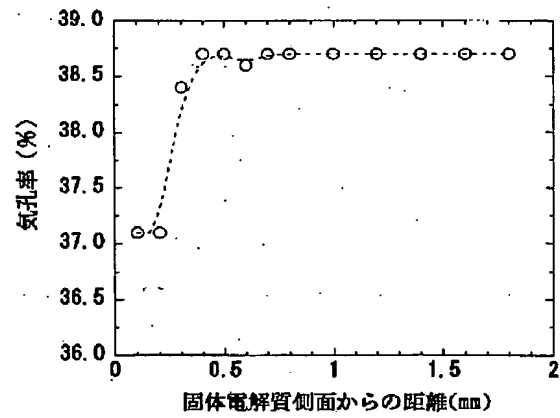
【図2】



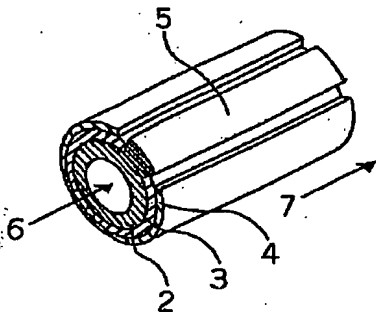
【図3】



【図5】

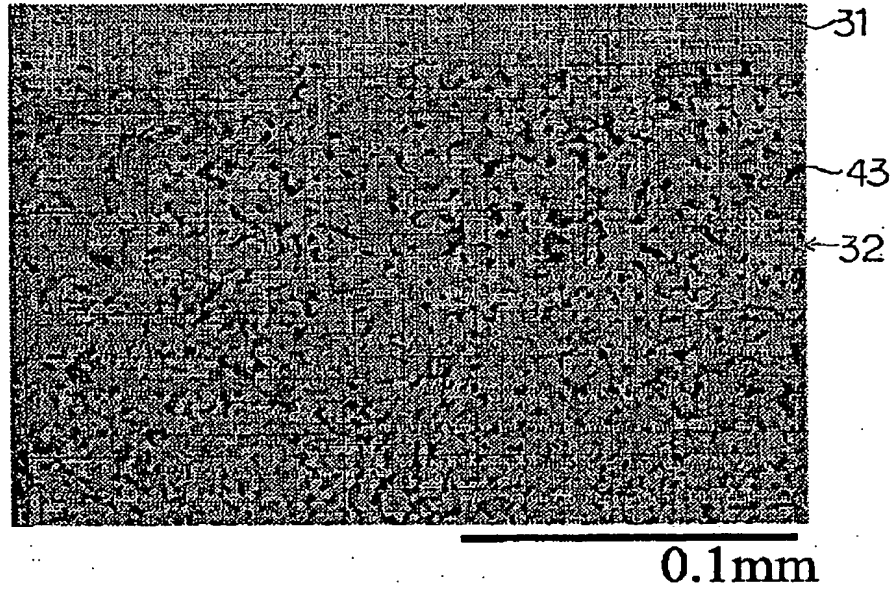


【図6】

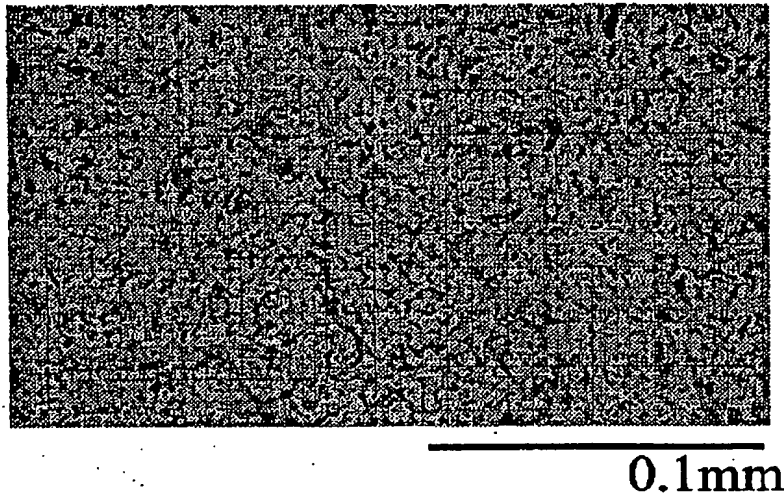


【図4】

(a)



(b)



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB01 CC03
EE13 HH04 HH05 HH06
5H026 AA06 BB00 BB01 CV02 EE13
HH04 HH05 HH06